### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-140342

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51) Int.Cl. 6		識別記号	FΙ	
C 0 9 C	1/56		C09C	1/56
	3/06			3/06
C 0 9 D	11/00		C09D	11/00

		審査請求	未請求 請求項の数2 OL (全 4 頁)
(21)出願番号	<b>特顧平</b> 9-312964	(71)出顧人	000006079 ミノルタ株式会社
(22)出顧日	平成9年(1997)11月14日		大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル
		(72)発明者	上田 隆正 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ピル ミノルタ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 松川 克明

## (54) 【発明の名称】 カーポンプラック顔料及びインク

## (57)【要約】

【課題】 耐水性や耐光性に優れると共に十分な画像濃度を有する画像の記録が安定して行なえるインクを提供する。

【解決手段】 インクにおけるカーボンブラック顔料にカーボンブラック粒子の表面にフラーレンが結合されたものを用い、このカーボンブラック顔料を水系媒体中に分散させた。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンブラック粒子の表面にフラーレンが結合されてなることを特徴とするカーボンブラック 顔料。

【請求項2】 カーボンブラック粒子の表面にフラーレンが結合されてなるカーボンブラック顔料が水系媒体中に分散されてなることを特徴とするインク。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、カーボンブラックを用いたカーボンブラック顔料及びカーボンブラック顔料を水系媒体中に分散させたインクに係り、特に、カーボンブラック顔料の水系媒体中における分散安定性を向上させて、インクジェットプリンタ等のインク記録装置に好適に利用できるインクに関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来、インクジェットプリンタ等のイン ク記録装置に使用されるインクとしては、油性のインク の他に、取扱いの容易性や安全性等の面から水系のイン クが広く使用されていた。

【0003】ここで、このような水系のインクとしては、一般に水溶性の染料を水系媒体中に溶解させたものが広く利用されていた。

【0004】しかし、このように水溶性の染料を水系媒体中に溶解させたインクを用いて普通紙等の記録媒体上に画像を形成した場合、十分な画像濃度を有する画像が得られなかったり、また形成された画像の耐水性や耐光性が悪く、水との接触によってインクが流れてにじみが発生したり、日光にあたって色彩が変化する等の問題があった。

【0005】このため、近年においては、染料に比べて耐水性や耐光性に優れたカーボンブラック顔料等を用い、この顔料を水系媒体中に分散させたインクを使用することが検討された。

【0006】しかし、カーボンブラック顔料を水系媒体中に分散させた場合、水系媒体中におけるカーボンブラック顔料の分散安定性が悪く、インク中においてカーボンブラック顔料が凝集し、このようなインクをインクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用した場合、凝集したカーボンブラック顔料がインク記録装置におけるノズルや液流路に目詰まりし、安定した記録が行なえなくなるという問題があった。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】この発明は、インクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用するインクにおける上記のような様々な問題を解決することを課題とするものである。

【0008】すなわち、この発明においては、水溶性の 染料を水系媒体中に溶解させたインクのように、十分な 画像濃度を有する画像が得られなかったり、得られた画 像の耐水性や耐光性が悪く、水との接触によってインクが流れてにじみが発生したり、日光にあたって色彩が変化するということがなく、また従来のカーボンブラック顔料を水系媒体中に分散させたインクのように、カーボンブラック顔料がインク中において凝集し、インクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用した場合に、その液流路やノズルに目詰まりが生じるというとこともなく、十分な画像濃度を有すると共に、耐水性や耐光性に優れた画像の形成が安定して行なえるようにすることを課題とするものである。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】この発明においては、上 記のような課題を解決するため、カーボンブラック粒子 の表面にフラーレンが結合されてなるカーボンブラック 顔料を開発したのである。

【0010】そして、この発明におけるインクにおいては、上記のようにカーボンブラック粒子の表面にフラーレンが結合されてなるカーボンブラック顔料を水系媒体中に分散させるようにしたのである。

【0011】ここで、カーボンブラック粒子の表面に結合させるフラーレンとしては、 $C_{60}$ ,  $C_{70}$ 等の公知のものを用いることができる。

【0012】そして、上記のようにフラーレンがカーボンブラック粒子の表面に結合されたカーボンブラック顔料を水系媒体中において分散させた場合、カーボンブラック粒子の表面に結合されたフラーレンによる立体反発効果により、カーボンブラック顔料の凝集が抑制されると共に、カーボンブラック顔料相互の摩擦も低減されて、このカーボンブラック顔料が水系媒体中において安定した状態で分散されるようになる。

【0013】また、このように上記のカーボンブラック 顔料が水系媒体中において分散させたインクをインクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用して画像形成 を行なうようにした場合、カーボンブラック顔料が凝集 してインク記録装置における液流路やノズルに目詰まり が生じるということがなく、安定した画像形成が行なえ るようになる。

【0014】また、この発明におけるインクにおいては、上記のように水系媒体中に前記のカーボンブラック 顔料を分散させたものであるため、水溶性の染料を水系 媒体中に溶解させたインクを用いた場合に比べて、十分 な画像濃度を有すると共に、耐水性や耐光性に優れた画 像が得られるようになる。

#### [0015]

【実施例】以下、この発明の実施例に係るカーボンブラック顔料及びこのカーボンブラック顔料を用いたインクについて具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係るカーボンブラック顔料を用いたインクにおいては、水溶性の染料を水系媒体中に溶解させたインクに比べて、十分な画像濃度を有すると共に耐水性

や耐光性に優れた画像が得られ、また従来のカーボンブラック顔料を用いたインクのようにカーボンブラック顔料が凝集するということもなく、インクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用した場合において、液流路やノズルに目詰まりが生じるのが抑制されることを明らかにする。

【0016】(実施例1a~1g)これらの実施例においては、カーボンブラック顔料を得るにあたり、カーボンブラックとして、下記の表1に示す市販の各カーボンブラック粒子を用い、ステンレス製のカプセル容器内

に、それぞれ表1に示すカーボンブラック粒子を200 mgと、フラーレン $C_{60}$ を50mgと、フラーレン $C_{60}$ に対して20当量モルの反応試薬KCNと、攪拌用のステンレスボールとを入れ、各カプセル容器内を窒素ガスで置換させた後、バイブレイティングミルを用いて、室温で30分間処理を行ない、各カーボンブラック粒子の表面にそれぞれフラーレン $C_{60}$ を結合させた。

[0017]

【表1】

	I and the second
実施例	カーボンプラック粒子の種類
1 a	CABOT社製 REGAL 250R
1 b	CABOT社製 REGAL 415R
1 c	CABOT社製 REGAL 400R
1 d	CABOT社製 REGAL 330R
1 e	三菱化学社製 #45
1 f	コロンピアカーボン社製 Raven200
1 g	デグサ社製 Printex55
i i	

【0018】そして、上記のように各カーボンブラック 粒子の表面にフラーレン $C_{60}$ が結合された各カーボンブ ラック顔料を分離した。なお、この各カーボンブラック 顔料において、各カーボンブラック粒子にフラーレン $C_{60}$ が結合していることはマススペクトルにより確認し た。

【0019】(実施例1h)この実施例においては、上記の実施例1aと同じカーボンブラック粒子(CABO T社製 REGAL 250R)を用い、このカーボンブラック粒子とフラーレンC50とを反応させる反応試薬

として、上記のKCNに代えてKBrを用いるようにし、それ以外は、上記の実施例1aの場合と同様にしてカーボンブラック顔料を得た。

【0020】(実施例2a~2c)これらの実施例においては、下記の表2に示すように、上記の実施例1a,1b,1eにおいて得たカーボンブラック顔料を用いるようにした。

[0021]

【表2】

実施例(インク)	2 a	2 b	2 c
カーポンプラック顔料	実施例1 a	実施例1b	実施例 1 e

【0022】そして、これらの実施例においては、上記の各カーボンブラック顔料を5重量部、水溶性アクリル樹脂を5重量部、グリセリンを19重量部、蒸留水を70重量部、トリエタノールアミンを1重量部の割合で加え、これらを混合させて各インクを得た。

【0023】(比較例1)この比較例においては、黒色 染料を用いた市販のインク(エプソン社製: MJIC 4)を用いるようにした。

【0024】そして、上記の実施例2a~2cの各インクと上記の比較例1のインクとを市販のインクジェットプリンタ(エプソン社製、MJ-510C)に用いて普通紙上に画像形成を行ない、インクの吐出安定性、形成された画像の画像濃度、耐水性及び耐光性の評価を行なった。

【0025】この結果、吐出安定性においては、上記の実施例2a~2cの各インクも、比較例1のインクと同様に、6ヶ月常温で放置した後であっても、インクジェットプリンタの液流路やノズルに目詰まりが生じるということがなく、初期と同じ状態の吐出性能が得られた。【0026】また、形成された画像の画像濃度については、各インクを用いて形成した画像の画像濃度を画像農計(コニカ社製:サクラ濃度計)を用いて測定した。この結果、上記の実施例2a~2cの各インクを用いて形成した画像の画像濃度は1.4以上であったのに対して、上記の比較例1のインクを用いて形成した画像の画像濃度が1.2程度であり、実施例2a~2cの各インクを用いた場合に、画像濃度の高い画像が得られた。【0027】また、上記の各インクを用いて形成した画

像における耐水性については、水によるにじみを調べた。この結果、上記の実施例2a~2cの各インクを用いて形成した画像は、上記の比較例1のインクを用いて形成した画像に比べて、水によるにじみが非常に少なくなっていた。

【0028】また、画像の耐光性については、上記の各インクを用いて形成した各画像に対して、島津製作所社製の耐光試験機(SUNTESTER/XF180)を用いて、太陽光が3ヶ月照射したのに相当する照射を行ない、照射前と照射後における画像の $L^*$  a\* b\* 表示系における $L^*$ , a\*, b\* の値を分光測色計(ミノルタ社製:CM-3700d)を測定し、下記の式に基づいて $\Delta$ Eを求めた。

[0029]

【数1】 $\Delta E = [(L^{2}-L^{1})^{2} + (a^{2}-a^{1})^{2} + (b^{2}-b^{1})^{2}]^{1/2}$ 

【0030】なお、上記の式中、L\*1, a\*1, b\*1は照射前の測定値であり、L\*2, a\*2, b\*2は照射後の測定

値である。

【0031】この結果、上記の実施例2a~2cの各インクを用いた画像においては、上記の△Eの値が△E<5で退色度が小さくなっていたのに対して、上記の比較例1のインクを用いた画像においては、上記の△Eの値が△E≥5で退色度が実施例2a~2cの各インクを用いた画像よりも大きくなっており、実施例2a~2cの各インクを用いて形成した画像は、比較例1のインクを用いて形成した画像に比べて耐光性が優れていた。

【0032】(比較例2~5)これらの比較例においては、カーボンブラック顔料として、下記の表3に示す市販のカーボンブラック粒子に対してフラーレンC60を結合させることなく、そのまま用いるようにし、それ以外については、上記の実施例2a~2cの場合と同様にして各インクを作製した。

[0033]

【表3】

比較例	カーポンプラック顔料の種類			
2	CABOT社製	REGAL	250R	
3	CABOT社製	REGAL	415R	
4	CABOT社製			
5	CABOT社製			

【0034】そして、上記の実施例2a~2cの各インクと、これらの比較例2~5の各インクとについて、それぞれインク中におけるカーボンブラック顔料の分散安定性を調べた。

【0035】この結果、実施例2a~2cの各インクにおいては、6ヶ月以上放置してもカーボンブラック顔料が凝集するということがなかったのに対し、比較例2、3の各インクにおいては、インク中にカーボンブラック顔料を分散させた後、2分以内にカーボンブラック顔料が凝集して沈降し、また比較例3、4の各インクにおいては、インク中における一部のカーボンブラック顔料が浮遊し、2分以内にカーボンブラック顔料が凝集して沈降した。

【0036】この結果から明らかなように、カーボンブラック粒子の表面にフラーレンC60を結合させたカーボンブラック顔料を使用した実施例2a~2cの各インクは、カーボンブラック粒子にフラーレンを結合させていないカーボンブラック顔料を使用した比較例2~5の各インクに比べて、インク中におけるカーボンブラック顔料の分散安定性が著しく向上しており、長期間放置した場合においても、インクがインクジェットプリンタにおける液流路やノズルに目詰まりするということがなく、安定したインクジェット記録が行なえるようになった。【0037】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明のインクにおいては、カーボンブラック顔料として、カーボンブラック粒子の表面にフラーレンが結合されたものを用い、このようにカーボンブラック粒子の表面にフラーレンが結合されてなるカーボンブラック顔料を水系媒体中に分散させるようにしたため、カーボンブラック粒子の表面に結合されたフラーレンによる立体反発効果により、カーボンブラック顔料の凝集が抑制されると共に、カーボンブラック顔料相互の摩擦も低減され、このカーボンブラック顔料が水系媒体中において安定した状態で分散されるようになった。

【0038】この結果、この発明のインクをインクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用して画像形成を行なうようにした場合、カーボンブラック顔料が凝集してインク記録装置における液流路やノズルに目詰まりが生じるということがなく、安定した画像形成が行なえるようになった。

【0039】また、この発明におけるインクにおいては、上記のように水系媒体中に前記のカーボンブラック 顔料を分散させたものであるため、水溶性の染料を水系 媒体中に溶解させたインクを用いた場合に比べて、十分 な画像濃度を有すると共に、耐水性や耐光性に優れた画 像が得られるようになった。

Your Ref: 0492612-0482

#### (Translation)

Japanese Laid-Open Publication No. 11-140342

Laid-Open Publication Date: May 25, 1999

Japanese Application No. 9-312964

Filing Date: November 14, 1997

Inventor: T. UEDA

Applicant: Minolta Co., Ltd.

[Title of the Invention] Carbon black pigment and ink

#### [Abstract]

[Problems] To provide ink realizing stable recording of images having superior waterproofness and resistance against light and also having a sufficiently high density.

[Means for Solving the Problems] A carbon black pigment formed of carbon black particles having fullerene bound to a surface thereof is used for ink, and such a carbon black pigment is dispersed in an aqueous medium.

#### [Claims]

[Claim 1] A carbon black pigment formed of carbon black particles having fullerene bound to a surface thereof.

[Claim 2] Ink formed of a carbon black pigment dispersed in an aqueous medium, the pigment being formed of carbon black particles having fullerene bound to a surface thereof.

# [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to a carbon black pigment using carbon black and ink formed of a carbon black pigment dispersed in an aqueous medium.

Your Ref: 0492612-0482

Specifically, the present invention relates to ink having an improved dispersiblility of carbon black pigment in an aqueous medium so as to be preferably usable for an ink recording apparatus such as, for example, an ink jet printer.

#### [0002]

[Prior Art] Conventionally, due to its ease of handling, safety and the like, aqueous ink is widely used for ink recording apparatuses such as, for example, an ink jet printer, in addition to oil-based ink.

[0003] As such aqueous ink, ink formed of a water-soluble dye dissolved in an aqueous medium is generally used.

[0004] Such ink formed of a water-soluble dye dissolved in an aqueous medium has, for example, the following problems. When such ink is used to form an image on a recording medium such as plain paper or the like, the obtained image does not have a sufficiently high density. The obtained image also has a poor waterproofness and resistance against light, and thus the ink flows and bleeds when contacted with water, and the color of the image changes when the image is exposed to sunlight.

[0005] Recently, therefore, studies have been performed to use a carbon black pigment or the like having a superior waterproofness and resistance against light as compared with a dye, and to use ink formed of such a pigment dispersed in an aqueous medium.

[0006] However, this has the following problems. A carbon black pigment has a poor stability when dispersed in an aqueous medium, resulting in the carbon black pigment coagulating in the ink. When such ink is used in an ink recording apparatus such as, for example, an ink jet printer,

Your Ref: 0492612-0482

nozzles and liquid paths in the ink recording apparatus becomes clogged with coagulated carbon black pigment, which prevents a stable recording operation.

#### [0007]

[Problems to be Solved by the Invention] The present invention has an objective of solving the above-described various problems of ink to be used in an ink recording apparatus such as, for example, an ink jet printer.

In other words, the present invention objective of allowing an image having a sufficiently high density and also having a superior waterproofness resistance against light to be formed stably. Such an image is realized by an ink, which solves the problems of the ink formed of a water-soluble dye dissolved in an aqueous medium that an image having a sufficiently high density is not obtained, and the obtained image has a poor waterproofness and resistance against light so that ink flows and bleeds when contacted with water and the color of the 1mage changes when the image is exposed to sunlight, and also solves the problems of the ink formed of a conventional carbon black pigment dispersed in an aqueous medium that the carbon black pigment coagulates in the ink and clogs the liquid paths and nozzles of an ink recording apparatus in which the ink is used, such as an ink jet printer or the like.

## [0009]

[Means for Solving the Problems] In order to solve the above-described problems, a carbon black pigment formed of carbon black particles having fullerene bound to a surface thereof has been developed to achieve the present invention.

[0010] Ink according to the present invention has a carbon black pigment, formed of carbon black particles having

Your Ref: 0492612-0482

fullerene bound to a surface thereof as mentioned above. dispersed in an aqueous medium.

[0011] As fullerene to be bound to the surface of the carbon black particles,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  and other known types of fullerene are usable.

[0012] When the carbon black pigment formed of carbon black particles having fullerene bound to a surface thereof as mentioned above is dispersed in an aqueous medium, the steric repulsion effect of fullerene bound to the surface of the carbon black particles suppresses the carbon black pigment particles from coagulating and also reduces the friction between the carbon black pigment particles. result, the carbon black pigment is stably dispersed in the aqueous medium.

[0013] When the ink having the above-mentioned carbon black pigment dispersed in an aqueous medium is used to form an image by an ink recording apparatus such as, for example, an ink jet printer, the liquid paths and nozzles of the ink recording apparatus are prevented from being clogged with coagulated carbon black pigment. Thus, a stable image formation operation can be performed.

[0014] Since the ink according to the present invention is formed of a carbon black pigment dispersed in an aqueous described above, the obtained image has a medium as sufficiently higher density and a superior waterproofness and resistance against light, as compared with the ink formed of a water-soluble dye dissolved in an aqueous medium.

#### [0015]

[Examples] Hereinafter, a carbon black pigment and ink using the carbon black pigment in examples of the present

Your Ref: 0492612-0482

invention will be specifically described. Comparative examples will be used to clearly explain that ink using a carbon black pigment in the examples of the present invention (i) provides an image having a sufficiently higher density and a superior waterproofness and resistance against light, as compared with the ink formed of a water-soluble dye dissolved in an aqueous medium, and (ii) prevents the carbon black pigment from coagulating, unlike the ink using the conventional carbon black pigment, and suppresses liquid paths and nozzles of an ink recording apparatus such as, for example, an ink jet printer in which the ink is used.

[0016] (Examples 1a through 1g) In each of these examples, a carbon black pigment was produced in the following manner. The commercially available carbon black particle material shown in Table 1 was used. 200 mg of the carbon black particle material shown in Table 1, 50 mg of fullerene Cso. 20 mole equivalents of reaction reagent KCN, and a stainless steel ball for stirring were placed in a stainless steel capsule container. The air in the capsule container was replaced with nitrogen gas, and then the contents of the capsule container were treated by a vibrating mill for 30 minutes. As a result, fullerene C60 was bound to a surface of the carbon black particles.

Your Ref: 0492612-0482

[0017] [Table 1]

Emple	Carbon black particle material
1 a 1 b 1 c 1 d 1 e 1 f 1 g	CABOT REGAL 250R CABOT REGAL 415R CABOT REGAL 400R CABOT REGAL 330R Plitsubish Chevical #45 Columbia Carbon Raven 200 Degussa Printex55

[0018] Then, the above-mentioned carbon black pigment having fullerene C60 bound to the surface of the carbon black particles was separated. It was confirmed by mass spectrometry that fullerene C60 was bound to the surface of the carbon black particles.

[0019] (Example 1h) In this example, a carbon black pigment was obtained in the same manner as Example la using the carbon black particle material used in Example 1a (REGAL 250R produced by Cabot Corporation) was used, except that as the reaction reagent for reacting the carbon black particle material with fullerene  $C_{60}$ , KBr was used instead of KCN.

[0020] (Examples 2a through 2c) In these examples, the carbon black pigments obtained in Examples la, lb and le were respectively used as shown in Table 2.

Your Ref: 0492612-0482

[0021] [Table 2]

Exmaple (lnk)	2 a	2 b	2 c
Carbon black pigment	Grample la	Gxample 1b	5xamle le

[0022] In each of these examples, 5 parts by weight of the respective carbon black pigment mentioned above, 5 parts by weight of a water-soluble acrylic resin, 19 parts by weight of glycerin, 70 parts by Weight of distilled water, and 1 part by weight of triethanolamine were mixed, so as to obtain ink.

[0023] (Comparative example 1) In this comparative example, commercially available ink using a black dye (MJIC4 produced by Seiko Epson Corporation) was used.

[0024] Images were formed on plain paper by a commercially available ink jet printer (MJ-510C produced by Seiko Epson Corporation) using ink obtained in Examples 2a through 2c and the ink of Comparative example 1. The ejection stability of the ink, and the density, waterproofness and resistance against light of the obtained images were evaluated.

[0025] In terms of the ejection stability, the ink of each of Examples 2a through 2c provided, even after being left for 6 month at room temperature, the same level performance as in the initial state, like the ink Comparative example 1. The liquid paths and nozzles of the ink recording apparatus were not clogged.

Your Ref: 0492612-0482

[0026] The density of the obtained images was measured by an image densitometer (Sakura Densitometer produced by Konica Corporation). The images formed by the ink of Examples 2a through 2c had a density of 1.4 or more, whereas the images formed using the ink of Comparative example 1 had a density of about 1.2. The ink of Examples 2a through 2c provided images having a higher density.

[0027] For evaluating the waterproofness of the images formed using the above types of ink, bleeding caused by water was checked. The images formed using the ink of Examples 2a through 2c exhibited significantly less bleeding by water than the images formed using the ink of Comparative example 1.

[0028] The resistance against light of the images was evaluated as follows. The images formed with each type of ink were irradiated with light corresponding to 3-month irradiation of sunlight using a light resistance tester (SUNTESTER/XF180 produced by Shimadzu Corporation). The values of L\*, a\* and b\* in the L\*, a\* and b\* display system of the images, before and after the irradiation, were measured by a spectrometer (CM-3700d produced by Minolta Co., Ltd.). Based on the following expression, AE was obtained.

[0029]

[Expression 1]

$$\Delta E = [(L*2 - L*1)^2 + (a*2 - a*1)^2 + (b*2 - b*1)^2]^{1/2}$$

[0030] In the above expression, L\*1, a\*1, and b\*1 are the values before the irradiation, and L\*2, a\*2, and b\*2 are values after the irradiation.

[0031] Regarding the images formed using the ink of Examples 2a through 2c,  $\Delta E$  < 5, which indicates that the fading

NO. 3735 P. 11/14

#### SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref: 0492612-0482

degree is low. Regarding the images formed using the ink of Comparative example 1,  $\Delta E \geq 5$ , which indicates that the fading degree is higher than that of the images formed using the ink of Examples 2a through 2c. The images formed using the ink of Examples 2a through 2c had a superior resistance against light to the images formed using the ink of Comparative example 1.

[0032] (Comparative examples 2 through 5) In these examples, ink was produced in the same manner as in Examples 2a through 2c, except that fullerene C60 was not bound to the commercially available carbon black particle materials shown in Table 3.

[0033] [Table 3]	Comparative example	Carbon black particle material			
	2 3 4 5	CABOT CABOT CABOT CABOT	REGAL REGAL REGAL REGAL	415R 400R	

[0034] The dispersion stability of the carbon black pigments in the ink of Examples 2a through 2c and Comparative examples 2 through 5 was examined.

[0035] In the ink of Examples 2a through 2c, the carbon black particle materials did not coagulate even after being left for 6 months or longer. In the ink of each of Comparative examples 2 and 3, the carbon black pigment was coagulated and precipitated within 2 minutes after being dispersed in the ink. In the ink of each of Comparative examples 3 and 4, a part of the carbon black pigment in the ink coagulated and rose to the surface, and the carbon black pigment was coagulated and precipitated within 2 minutes.

Your Ref: 0492612-0482

[0036] As is clear from the results, the ink of Examples 2a through 2c, using the carbon black pigments formed of carbon black particles having fullerene C<sub>60</sub> bound to a surface thereof, exhibited a significantly improved dispersion stability in the ink, as compared with the ink of Comparative examples 2 through 5 using the carbon black pigments with no fullerene. The ink of Examples 2a through 2c, even after being left for a long time, did not clog the liquid paths or nozzles of the ink jet printer, and thus stable ink jet recording was realized.

### [0037]

[Effect of the Invention] As described above in detail, ink according to the present invention uses a carbon black pigment formed of carbon black particles having fullerene bound to a surface thereof. The ink has such a carbon black pigment, formed of carbon black particles having fullerene bound to a surface thereof, dispersed in an aqueous medium. Therefore, the steric repulsion effect of fullerene bound to the surface of the carbon black particles suppresses the carbon black pigment from coagulating and also reduces the friction between the carbon black pigment. As a result, the carbon black pigment is stably dispersed in the aqueous medium.

[0038] In consequence, when the ink of the present invention is used in an ink recording apparatus such as, for example, an ink jet printer, to form an image, the liquid paths and nozzles are prevented from being clogged with the carbon black pigment. Thus, stable image formation is realized.

[0039] The ink according to the present invention is formed of a carbon black pigment dispersed in an aqueous medium as described above. Such ink provides images having a

Your Ref: 0492612-0482

sufficiently high density and also having a superior waterproofness and resistance against light, as compared with the ink formed of a water-soluble dye dissolved in an aqueous medium.